

PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION

Publication number: JP2173751

Publication date: 1990-07-05

Inventor: YANAGAWA MAKOTO; MITSUFUJI SHINJI

Applicant: TAMURA KAKEN CO LTD

Classification:

- international: *G03F7/038; C08G59/00; C08G59/17; C08G59/18; G03F7/027; G03F7/028; G03F7/032; H05K3/06; H05K3/28; G03F7/038; C08G59/00; G03F7/027; G03F7/028; G03F7/032; H05K3/06; H05K3/28; (IPC1-7): C08G59/17; C08G59/18; G03F7/038; H05K3/28*

- European:

Application number: JP19880332160 19881227

Priority number(s): JP19880332160 19881227

Report a data error here

Abstract of JP2173751

PURPOSE: To obtain the compsn. which is excellent in a photosetting property, heat resistance, chemical resistance, flexibility, and electrical characteristics, and is useful as a liquid photoresist which can be developed with a dilute aq. alkaline soln. by using a specific multifunctional epoxy resin.

CONSTITUTION: This compsn. contains the reaction product obtd. by bringing polymerizable unsatd. carboxylic acid at 0.8 to 1.2mol% per 1 epoxy equiv. of the epoxy resin expressed by formula I into reaction, then further bringing the reaction product thereof and polybasis acid anhydride at 0.2 to 1.0 per 1 epoxy equiv. into reaction, a diluent, a sensitizer, the epoxy resin, and an epoxy resin hardener. This compd. can be developed by the dilute aq. alkaline soln. and the preferable compounding ratios thereof are successively 40 to 60pts. wt., 5 to 50pts.wt., 3 to 10pts.wt., 10 to 20pts.wt., and 0.5 to 3pts.wt. The resin compsn. which has the excellent heat resistance, chemical resistance and adhesive property and is usable not only as a solder resist but in broad applications, such as paints, photosensitive adhesive agents, plastic relief materials, and materials for printing plates, is obtd. in this way.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

平2-173751

⑤Int. Cl.⁵

G 03 F 7/038

C 08 G 59/17

H 05 K 3/28

識別記号

5 0 3

NHG

NLE

庁内整理番号

7124-2H

8416-4J

8416-4J

6736-5E

⑬公開 平成2年(1990)7月5日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭発明の名称 感光性樹脂組成物

⑰特 願 昭63-332160

⑱出 願 昭63(1988)12月27日

⑲発 明 者 柳 川 誠 埼玉県上福岡市南台1-7-20

⑳発 明 者 三 藤 慎 二 埼玉県所沢市久米1448-1 タウニイ所沢206

㉑出 願 人 タムラ化研株式会社 埼玉県入間市大字狭山ヶ原16番地2

㉒代 理 人 弁理士 佐田 守雄 外2名

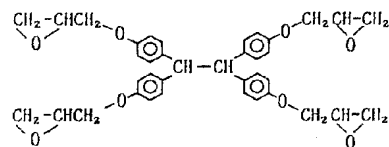
明 細 書

1. 発明の名称

感光性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. (a) 構造式〔I〕



〔I〕

で表わされるエポキシ樹脂の1エポキシ当量当り0.8~1.2モルの重合性不飽和カルボン酸を反応させた後、更に1エポキシ当量当り0.2~1.0モルの多塩基酸無水物とを反応させて得られる反応生成物、(b)希釈剤、(c)増感剤、(d)エポキシ樹脂、(e)エポキシ樹脂硬化剤を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

2. 前記(a) 40~60重量部、(b) 5~50重量部、(c) 3~10重量部、(d) 10~20重量部、(e)

0.5~3重量部を含むことを特徴とする請求項1記載の感光性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は感光性樹脂組成物に関し、更に詳しくは樹脂皮膜形成後、紫外線露光および希アルカリ水溶液による現像で画像形成可能な紫外線硬化性、はんだ耐熱性にすぐれた液状フォトリソレジストとして有用な感光性樹脂組成物に関する。

〔従来の技術〕

電子部品をコンパクトに組み込むためにプリント配線板を使用することが一般的によく行なわれている。このプリント配線板は、積層板に張り合わせた銅箔を回路配線に従ってエッチングしたもので、電子部品が所定の場所に配置されてはんだ付けが行なわれる。

ソルダーレジストは、このようなプリント配線板に電子部品をはんだ付けする前工程で使用されるもので、回路導体のはんだ付けする部分

を除いた全面に皮膜形成されるものである。このような皮膜は、はんだ付けの際にはんだが不必要な部分に付着するのを防止する絶縁膜として機能するとともに、回路導体が空気に直接曝されて酸化や湿分により腐食されるのを防止する保護膜としても機能するもので、なくてはならないものである。

従来、このようなソルダーレジストは基板上にスクリーン印刷し、紫外線または熱により硬化させることで形成されてきた。しかし、プリント基板は高密度化実現のため微細化（ファイン化）、多量化及びワンボード化の一途をたどっており、目ざましいテンポで高度化されると共に実装方式も表面実装技術（SMT）へと一段と推移してきた。ソルダーレジストもファイン化SMTに伴い高解像性、高精度化、高信頼性の要求が高まり、民生用基板、産業用基板を問わずスクリーン印刷法から位置精度、導体エッジ部の被覆性に優れる液状フォトレジスト法が提案されている。例えば特開昭50-144431号、

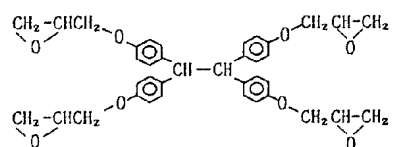
シ樹脂を使用した耐熱性、耐薬品性が良好な希アルカリ水溶液で現像可能な液状ソルダーレジスト組成物が示されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、以上のようなビスフェノール型やノボラック型のエポキシ樹脂ではない新しい多官能エポキシ樹脂を使用して、光硬化性、耐熱性、耐薬品性、可とう性、電気特性に優れた希アルカリ水溶液で現像可能な液状フォトレジストとして有用な感光性樹脂組成物を提供することである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は(a) 構造式〔I〕



〔I〕

特公昭51-40451号にはビスフェノール型エポキシアクリレート、増感剤、エポキシ化合物、エポキシ硬化剤などからなるソルダーレジスト組成物が示されている。しかしながらこれらのソルダーレジストの未露光部分は有機溶剤を用いて除去し現像していた。この有機溶剤による未露光部分の除去（現像）は、有機溶剤を多量に使用するため環境汚染や火災等の危険性もあり問題がある。特に環境汚染の問題は人体に与える悪影響が最近大きくクローズアップされその対策に苦慮しているのが現実である。

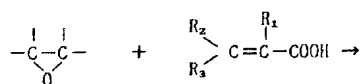
この問題を解決するため希アルカリ水溶液で現像可能なアルカリ現像型フォソルダーレジストが提案されている。

アルカリ現像可能な紫外線硬化材料として特公昭56-40329号、特公昭57-45785号にエポキシ樹脂に不飽和モノカルボン酸を反応させ、さらに多塩基酸無水物を付加させた反応生成物をベースポリマーとする材料が示されている。また特開昭61-243869号にはノボラック型エポキ

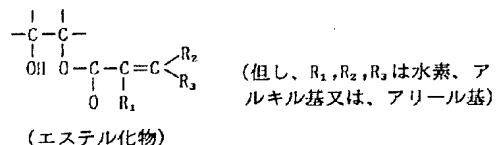
で表わされるエポキシ樹脂の1エポキシ当量当り0.8~1.2モルの重合性不飽和カルボン酸を反応させた後、更に1エポキシ当り0.2~1.0モルの多塩基酸無水物とを反応させて得られる反応生成物、(b)希釈剤、(c)増感剤、(d)エポキシ樹脂、(e)エポキシ樹脂硬化剤を含有することとを特徴とする希アルカリ水溶液で現像可能な感光性樹脂組成物であり、その好ましい配合割合は(a) 40~60重量部、(b) 5~50重量部、(c) 3~10重量部、(d) 10~20重量部、(e) 0.5~3重量部である。

重合性不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、桂皮酸などを挙げることができるが、とくにアクリル酸が好ましい。

エポキシ基と重合性不飽和カルボン酸との反応は、おそらく、下記の反応によりエステル化がおこるものと推定される。したがって、エポキシ基の数と重合性不飽和基の数はほぼ対応したものとなることになる。



(エポキシ化合物) (重合性不飽和一塩基酸)



(エステル化物)

本発明で使用する多塩基酸無水物としては、現像性、熱硬化成分であるエポキシ樹脂との反応性からヘキサヒドロフタル酸無水物、3-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、4-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、3-エチルヘキサヒドロフタル酸無水物、4-エチルヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、3-メチルテトラヒドロフタル酸無水物、4-メチルテトラヒドロフタル酸無水物、3-エチルテトラヒドロフタル酸無水物、4-エチルテトラヒドロフタル酸無水物などが好ましい。

希釈剤(b)としては、エチレン結合を少なく

ジビニルテレフタレート、ジビニルベンゼン-1, 3-ジスルホナート、ジビニルブタン-1, 4-ジスルホナート、トリアリルイソシアヌレート、トリ(メタ)アクリルイソシアヌレート、キシリレンビス(ジアリルイソシアヌレート)、トリス(2, 3-ジブプロモプロピル)イソシアヌレート、トリス(3-メルカプトプロピル)イソシアヌレートなどがあり、有機溶剤としては、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールジアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、その他のシクロヘキサノン、テトラヒドロナフタリン、石油ナフサなどが用いられ、塗布しやすい状態に希釈する目的で使用される。

本発明で使用する増感剤にとくに制限はないが、なかでも2-メチル-(4-(メチルチオ)

とも2個有する不飽和化合物と有機溶剤などを挙げるができるが、とくにこの両者を組み合わせて用いるのが好ましい。前記不飽和化合物としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、1, 3-プロピレンジ(メタ)アクリレート、1, 2, 4-ブタントリオールトリ(メタ)アクリレート、1, 4-ベンゼンジオールジ(メタ)アクリレート、分子量200~500を有するポリエチレングリコールのビス(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどや、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、ジエチレントリアミントリ(メタ)アクリルアミドビス(メタ)アクリルアミドプロポキシエタン、ビスメタクリルアミドエチルメタクリレートN-[(β-ヒドロキシエチルオキシ)エチル]アクリルアミド、ジビニルフタレート、

フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノンを主成分とし、その他の増感剤の1種類あるいは2種類を組み合わせて使用することとくに優れた紫外線硬化性が得られる。前記組み合わせに用いる増感剤としては、p-フェニルベンゾフェノン、ベンジルジメチルケタール、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステルなどがあげられる。

また、本発明で使用するエポキシ樹脂(d)にとくに制限はないが、少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、トリスグリシジルイソシアヌル酸などが好ましく、特にトリスグリシ

ジリソシアヌル酸が好ましい。このトリスグリシジリソシアヌル酸は他のエポキシ樹脂に比較し、有機溶剤にほとんど溶解しないため低温での安定性が良く、高温での反応性は高い。さらにトリアジン骨格を有するため耐熱性、電気特性に優れるという特徴をもっている。

本発明で使用するエポキシ樹脂硬化剤(e)についても格別の制限はないが、とくにS-トリアジン化合物が好ましい。例えばメラミン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、エチルジアミノ-S-トリアジン、2,4-ジアミノ-S-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-トリル-S-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-キシリル-S-トリアジンおよびそれらの類似品が好ましい。このS-トリアジン化合物はエポキシ樹脂の潜在性硬化剤となるばかりでなく、レジストと基板の接着力を向上させると共に電食や銅の変色を防止する効果もある。

本発明の感光性樹脂組成物は(a)(b)(c)(d)(e)成分からなり、その配合割合は(a)の反応生成

物40～60重量部、(b)の希釈剤5～50重量部、(c)の増感剤3～10重量部、(d)のエポキシ樹脂10～20重量部、(e)のエポキシ樹脂硬化剤0.5～3重量部となるようにするが好ましく、さらに必要に応じて種々の添加剤、例えばシリカ、タルク、アルミナ、炭酸カルシウム、クレー、アエロジルなどの体質顔料、クロムフタロイエロー、シアニンググリーンなどの着色顔料、シリコーンおよびフッ素系の消泡剤、レベリング剤、酸化防止剤などを添加することができる。

以上述べた本発明の感光性樹脂組成物は基板に所望の厚さで塗布した後、60～80℃で15～60分間加熱して有機溶剤を揮散させた後、像部分が透明な所望のパターンをコンタクト(接触)の状態にして基板の塗膜上に置き、紫外線を照射して所望のパターンを選択的に露光する。これにより塗膜の露光領域の組成物は交差結合を生じて不溶性となる。次に非露光領域を希アルカリ水溶液で除去することにより塗膜が現像される。ここで用いられる希アルカリ水溶液として

は0.5～5重量%の炭酸ナトリウム水溶液が一般的である、勿論他のアルカリも使用可能である。このようにして得られたパターンは後に耐熱性を向上させるために紫外線または100～200℃の熱または遠赤外線を加えて反応(二次硬化)させることが望ましい。

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

<合成例1>

(1)のエポキシ樹脂の1エポキシ当量に対してアクリル酸1モルをブチルセロソルブアセテート30重量%を溶媒として反応させエポキシアクリレートを得た。このエポキシアクリレートの1水酸基当量にテトラヒドロフタル酸無水物0.5モルを酸価が理論値になるまで反応させた。この反応生成物を(a-1)とする。

<合成例2>

合成例1におけるテトラヒドロフタル酸無水物のかわりにヘキサヒドロフタル酸無水物0.5モルを用いる以外は合成例1と同様にして反応

生成物を(a-2)を得た。

実施例1～6

下記表-1に示す成分を配合し、ロールミル混練して感光性組成物とした。

(以下余白)

特開平2-173751(5)

1) 信越化学工業製 シリコーン消泡剤

	実 施 例					
	1	2	3	4	5	6
a - 1	60		70	60	60	60
a - 2		60				
ペンタエリスリトールテトラアクリレート	3	3	3			
トリメチロールプロパン トリアクリレート				3	3	3
ブチルセロソルブアセテート	10	10		10		10
2-メチル-[4-(メチルチオ) フェニル]-2-モルフォリノ-1- プロパノン	4	4	4	4	4	4
ジエチルアミノベンゾフェ ノン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
トリスグリシジルイソシア ヌル酸	10	10	10	10	20	
クレノボ型エポキシ樹脂						10
アセトグアナミン	1	1	1	1	1	1
シリカ	10	10	10	10	10	10
シアニングリーン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
KS-66	1	1	1	1	1	1
合 計	100	100	100	100	100	100

実施例1～6の感光性樹脂組成物を面処理済のパターン形成してある銅張積層板全面にスクリーン印刷により20～30μmの厚さに塗布した。その後、70℃の熱風循環式乾燥機で20分乾燥させ所望のパターンのネガフィルムを密着させ被長365mmでの強度が25mW/cm²の紫外線を20秒間照射露光し、1%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間現像し、次いで150℃の熱風循環式乾燥機で30分加熱硬化させた。

実施例1～6の組成物はいずれも乾燥後のタックはなく、ネガフィルムに相応する完全に現像された精密なパターンが得られ、その塗膜の硬度は5Hで、密着性、耐塩化メチレン性、耐塩酸性に良好であり、260℃のはんだ槽に30秒間浸漬した後も塗膜に何の変化もみとめられず、ソルダーレジストとしての特性を十分満足することがわかった。

〔効 果〕

以上の結果より本発明の感光性樹脂組成物は

耐熱性、耐薬品性、密着性に優れておりソルダーレジストとして使用できるばかりでなく、塗料、感光性接着剤、プラスチックレリーフ材料、印刷板用材料等の幅広い用途に使用可能である。

特 許 出 願 人 タムラ化研株式会社
代理人 弁理士 佐 田 守 雄 外2名

